

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-100710

(43)Date of publication of application : 14.04.2005

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06

(21)Application number : 2003-330595

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.2003

(72)Inventor : WATANABE TADASUKE

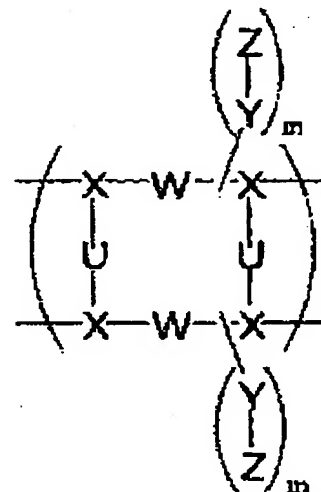
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element with high efficiency and high durability.

SOLUTION: The organic electroluminescent element comprises at least one organic layer including a light emitting layer provided between a pair of electrodes. The organic layer contains a compound whose constitutional unit is represented by Formula (I). In Formula (I), X represents a trivalent or higher valence element or linking group; U, W and Y each independently represent a single bond or a divalent or higher valence element or linking group; Z represents a group responsible for charge transport and/or light emission; m represents an integer of 1-3; and Y is bonded to W and/or X. The group responsible for light emission may be incorporated in Y or Z.

式 (I)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-100710

(P2005-100710A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

F I

H05B 33/14

B

C09K 11/06 660

C09K 11/06 680

C09K 11/06 690

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-330595 (P2003-330595)

(22) 出願日 平成15年9月22日 (2003. 9. 22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

(72) 発明者 渡辺 幸輔

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写

真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率で高耐久性を有する有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に発光層を含む少なくとも一つの有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層に、構成単位が下記式(1)で表される化合物を含有する有機電界発光素子。

【化1】

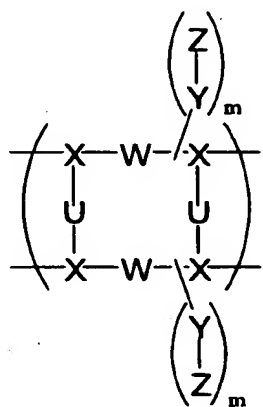
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に発光層を含む少なくとも一つの有機層を有する有機電界発光素子であつて、前記有機層に、構成単位が下記式（I）で表される化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化 1】

式（I）



10

20

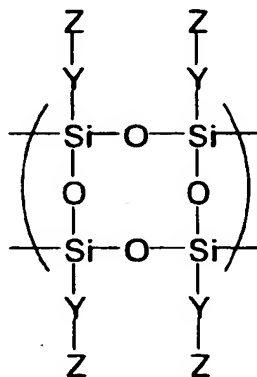
（式（I）において、Xは3価以上の元素または連結基、U、W及びYはそれぞれ独立に単結合又は2価以上の元素もしくは連結基、Zは電荷輸送及び／又は発光を司る基、mは1～3の整数を表し、YはW及び／又はXと結合する。また発光を司る基がY又はZの中に組み込まれていてもよい。）

【請求項 2】

前記式（I）が下記式（II）で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【化 2】

式（II）



30

40

（式（II）において、Yは単結合又は二価の元素もしくは連結基、Zは電荷輸送及び／または発光を司る基を表す。また発光材料がYもしくはZの中に組み込まれていてもよい。）

【請求項 3】

式（I）又は（II）において、Zがカルbazol骨格である化合物であることを特徴と

50

する請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記化合物が発光層中のホスト材料であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

前記発光層にさらに電子輸送材料を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記発光層にさらにりん光発光材料を含有することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の有機電界発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラダーポリマーの有機電界発光 (EL) 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、りん光発光材料 (ゲスト) とポリマー材料 (ホスト) を発光層に用いた高効率の塗布型有機電界発光素子が注目されている (例えば非特許文献 1)。このタイプの素子では、ホストポリマー材料にポリビニルカルバゾール (PVK) が用いられている。PVK は電荷輸送性に優れるため、ホールと電子の再結合によって生じる励起子を発生させるには好適である。しかしながら、PVK の溶液の最低励起三重項エネルギー準位 (T_1) は 70 kcal/mol (268 kJ/mol) と高いものの、膜の T_1 は 64 kcal/mol (268 kJ/mol) と低いため、これ以上の高い T_1 を有するりん光発光材料をドープした素子において、PVK から高い T_1 を有するりん光発光材料へのエネルギー移動が効率よく進行せず、結果として効率が低下する。また、PVK を用いた素子の輝度半減期は短く、実用的な耐久性があるとは言いがたい。以上のことから、高効率を与えかつ高耐久性を有する塗布型りん光発光有機電界素子を作製するには、高い電荷輸送性と高い T_1 を兼ね備え、かつ、りん光発光材料を組み合わせることで高い耐久性を提供できるホストポリマーが必要不可欠である。しかしながら、現在までこのような理想的なホストポリマーは報告されていない。

20

【非特許文献 1】「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス」、2002 年、第 9 2 巻、p. 3447

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、高効率で高耐久性を有する有機電界発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のラダーポリマーが高い電荷輸送性と高い T_1 を兼ね備えることを見出した。さらに、この特定のラダーポリマーを発光材料と併用することにより、高効率で高耐久性を有する有機電界発光素子を提供できることを発見し、本発明に至った。

40

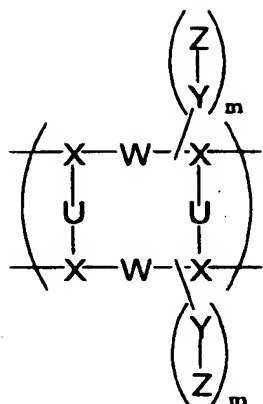
すなわち、上記の課題は下記の有機電界発光素子を提供することによって達成される。

(1) 一对の電極間に発光層を含む少なくとも一つの有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層に、構成単位が下記式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【0005】

【化 1】

式 (I)



10

【0006】

(式 (I) において、X は 3 価以上の元素または連結基、U、W 及び Y はそれぞれ独立に単結合又は 2 価以上の元素もしくは連結基、Z は電荷輸送及び／又は発光を司る基、m は 1 ～ 3 の整数を表し、Y は W 及び／又は X と結合する。また発光を司る基が Y 又は Z の中に組み込まれていてもよい。)

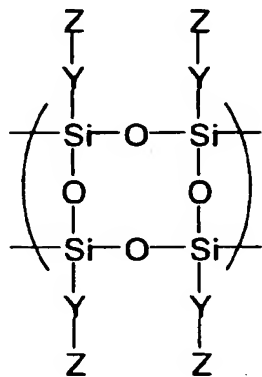
20

(2) 式 (I) において、X がケイ素原子、W および U が酸素原子、m が 2、Y が X と結合する下記式 (II) を構成単位とする化合物を含有することを特徴とする (1) 項に記載の有機電界発光素子。

【0007】

【化 2】

式 (II)



30

40

【0008】

(式 (II) において、Y は単結合又は二価の元素もしくは連結基、Z は電荷輸送及び／または発光を司る基を表す。また発光材料が Y もしくは Z の中に組み込まれていてもよい。)

(3) 式 (I) および (II) において、Z がカルバゾール骨格である化合物であることを特徴とする (1) 又は (2) 項に記載の有機電界発光素子。

(4) 前記化合物が発光層中のホスト材料であることを特徴とする (1) ～ (3) のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

50

(5) 前記発光層にさらに電子輸送材料を含有することを特徴とする(4)項に記載の有機電界発光素子。

(6) 前記発光層にさらにりん光発光材料を含有することを特徴とする(4)又は(5)項に記載の有機電界発光素子。

【発明の効果】

【0009】

本発明の有機電界発光素子は、高い発光効率を与え、かつ高い耐久性を有するという優れた作用効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

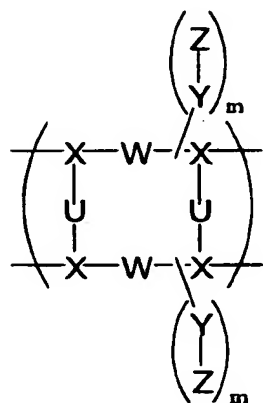
(ラダーポリマー)

本発明で用いられるラダーポリマーは、下記式(I)を構成単位として表される。

【0011】

【化3】

式(I)



【0012】

式(I)において、Xは3価以上の元素または連結基、U、WおよびYはそれぞれ独立に単結合または2価以上の元素もしくは連結基、Zは電荷輸送及び／または発光を司る基、mは1～3の整数を表し、YはW及び／またはXと結合する。また発光を司る基がYもしくはZの中に組み込まれていてもよい。

【0013】

Xは、3価以上の元素または連結基であり、好ましくは3価もしくは4価の元素もしくは連結基であり、より好ましくは4価の元素であり、さらに好ましくは炭素原子もしくはケイ素原子であり、最も好ましくはケイ素原子である。3価以上の連結基の具体例としては、窒素原子などが挙げられる。

【0014】

UおよびWはそれぞれ独立に、単結合又は2価以上の元素もしくは連結基であり、好ましくは単結合または2価もしくは3価の元素もしくは連結基であり、より好ましくは2価の元素であり、さらに好ましくは酸素原子もしくは硫黄原子であり、最も好ましくは酸素原子である。2価以上の連結基の具体例としては、メチレン基、フェニレン基などが挙げられる。

【0015】

X及び／又はWがYと結合を形成するが、好ましくはXとYが結合を形成する。

【0016】

mは1～3の整数であり、好ましくは2である。この場合、XとYが結合を形成するのが好ましい。

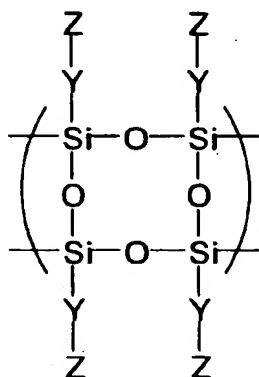
【0017】

X、U、Wおよびmの最も好ましい組み合わせによる構造は以下の式(II)である。

【0018】

【化4】

式(II)



10

20

【0019】

前記式(I)又は(II)において、Yは単結合または2価以上の元素もしくは連結基であり、好ましくは2価の元素もしくは連結基であり、その例として下記のもの挙げられる。

【0020】

アルキレン基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、特に好ましくは炭素数1～3であり、例えばメチレン基(—CH₂—)、エチレン基(—CH₂CH₂—)、トリメチレン基(—CH₂CH₂CH₂—)、などが挙げられる。)、アリーレン基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニレン基(—C₆H₄—)、ナフチレン基(—C₁₀H₆—)などが挙げられる。)、オキシアルキレン基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばオキシメチレン基(—OCH₂—)、オキシエチレン基(—OCH₂CH₂—)、などが挙げられる。)、オキシアアリーレン基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばオキシフェニレン基(—OC₆H₄—)、オキシナフチレン基(—OC₁₀H₆—)などが挙げられる。)、オキシカルボニル基(—COO—)、イミノカルボニル基(—CONH—)、ウレイレン基(—NHCONH—)、酸素原子などヘテロ原子が挙げられる。また、これらの元素もしくは連結基を二個以上組み合わせてもよい。さらに、これらの元素もしくは連結基は置換基で置換されてもよい。

30

40

【0021】

これらの中で、好ましくは、アルキレン基もしくはアリーレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基もしくはフェニレン基であり、最も好ましくはトリメチレン基もしくはフェニレン基である。

【0022】

前記式(I)又は(II)において、Zは電荷輸送及び／または発光を司る基である。電荷輸送及び／または発光を司る基の骨格として、例えば下記の化合物が挙げられる。

【0023】

カルバゾール、インドール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリー

50

ルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物及びこれらの誘導体、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ピレン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物およびこれらの誘導体、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびこれらの誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。また、これらの骨格を二個以上組み合わせてもよい。

10

【0024】

これらの骨格の中で、好ましくは、カルバゾール、インドール、アリアルアミン、芳香族第三級アミン化合物、トリアゾール、オキサゾールもしくはオキサジアゾールであり、特に好ましくは、カルバゾール、アリアルアミンもしくはオキサジアゾールであり、最も好ましくはカルバゾールである。

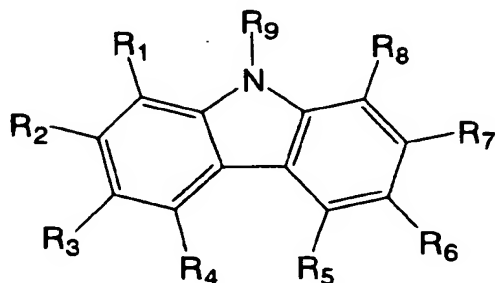
【0025】

このカルバゾールの骨格は下記の構造で表される。

20

【0026】

【化5】



30

【0027】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は同一であっても異なってもよく、単結合、水素原子または置換基を表し、このうち少なくとも一つがYに連結する。ここで、置換基としては例えばフェニル基、メチル基、エチル基が挙げられる。

【0028】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 として好ましくは単結合、水素原子、フェニル基、エチル基もしくはメチル基であり、特に好ましくは単結合と水素原子であり、最も好ましくは水素原子である。

40

【0029】

R_9 として好ましくは単結合、フェニル基、エチル基もしくはメチル基であり、特に好ましくは単結合、フェニル基とメチル基、最も好ましくは単結合である。

【0030】

上記の式(I)又は(II)で表される構成単位を有する化合物の数平均分子量は、好ましくは200~1,000,000であり、さらに好ましくは300~500,000であり、最も好ましくは500~100,000である。

【0031】

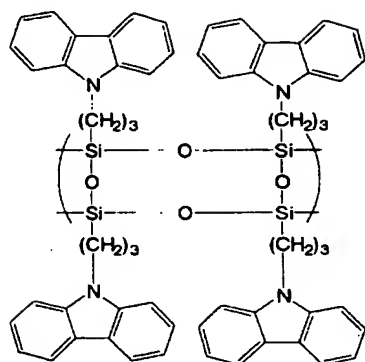
以下に式(I)および(II)で表される化合物の具体例を挙げるが本発明はこれらに限

50

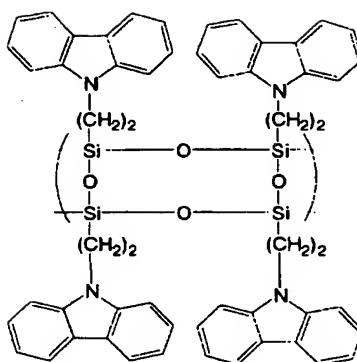
定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

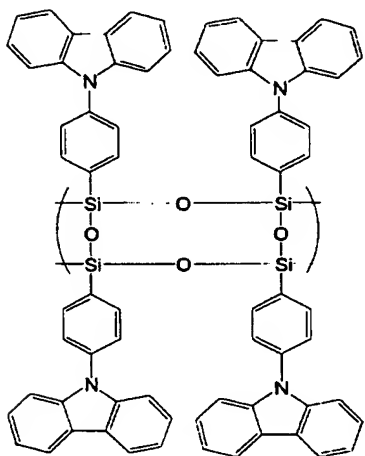
【 化 6 】



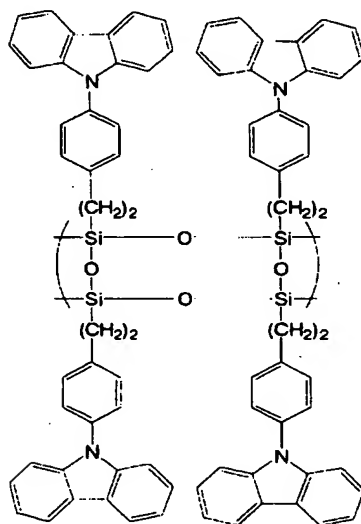
P-1



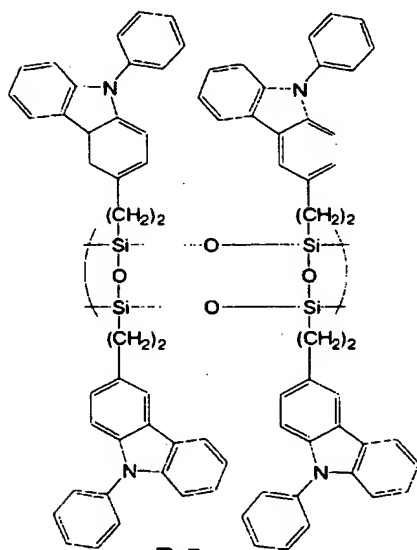
P-2



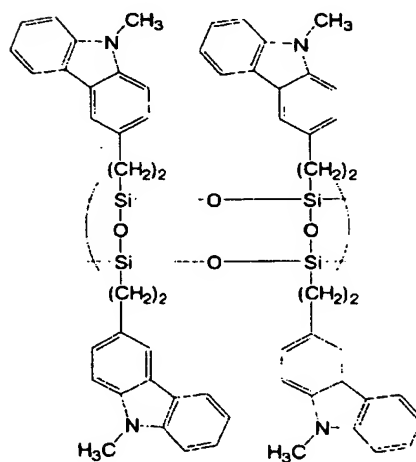
P-3



P-4



P-5



P-6

【 0 0 3 3 】

10

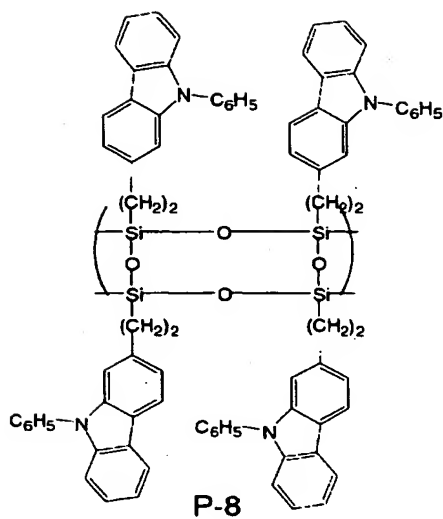
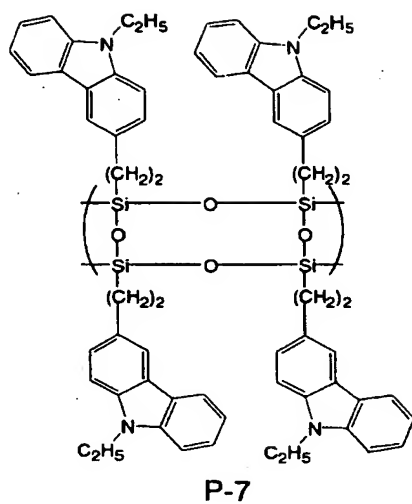
20

30

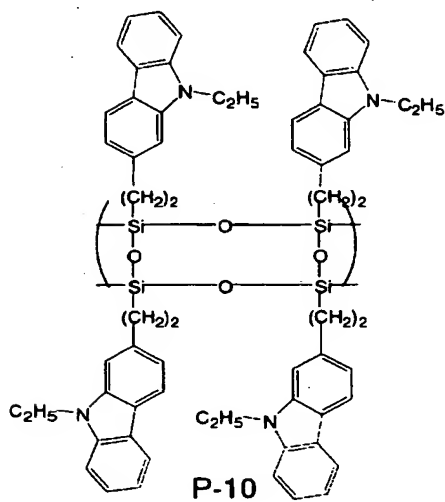
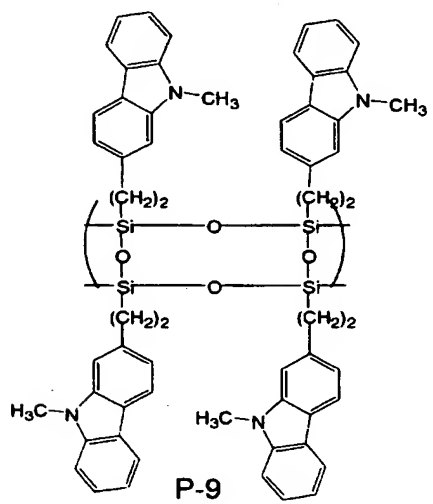
40

50

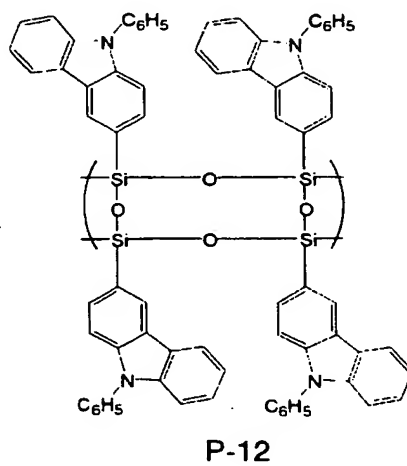
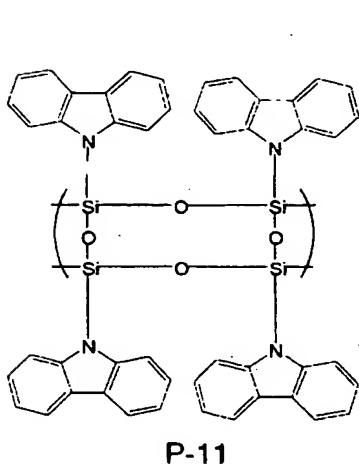
【化 7】



10



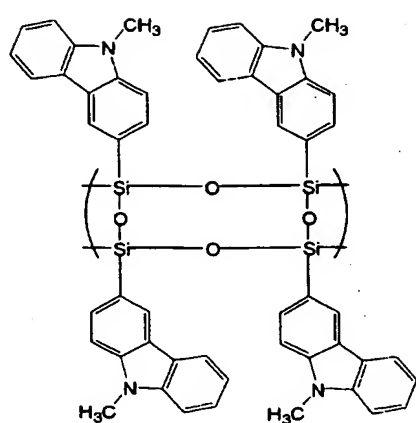
20



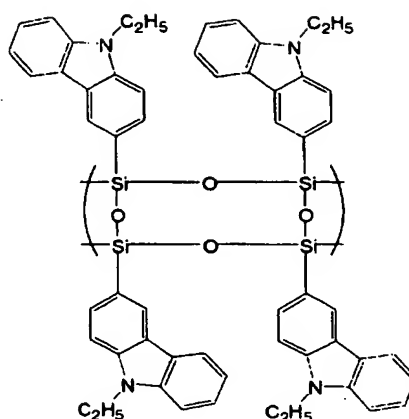
40

【 0 0 3 4 】

【化 8】

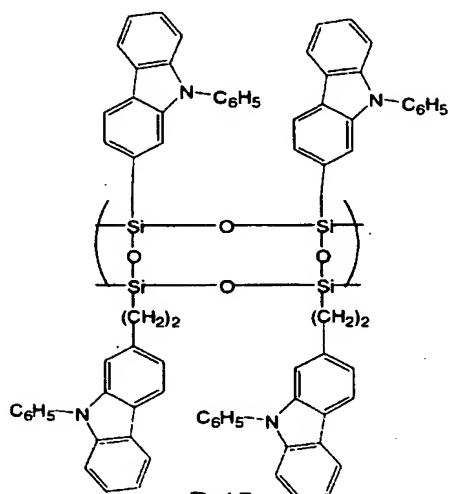


P-13

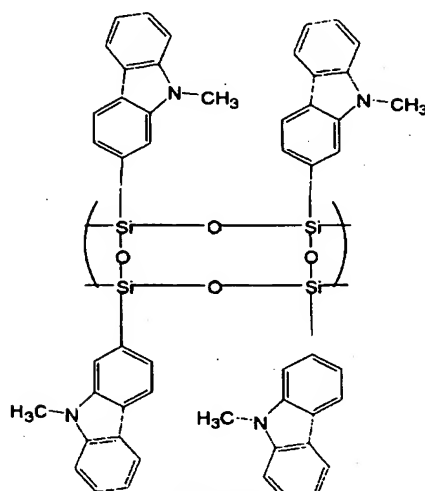


P-14

10



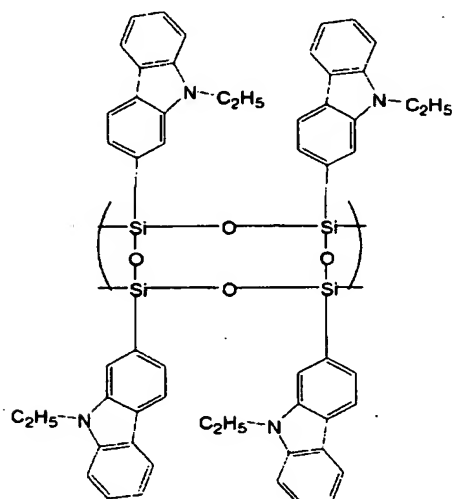
P-15



P-16

20

30



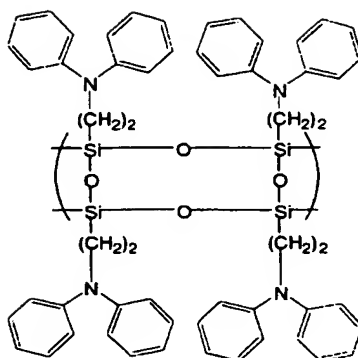
P-17

40

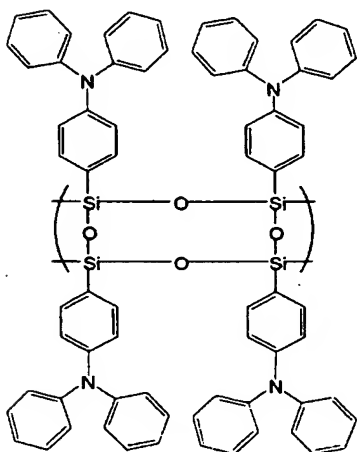
【 0 0 3 5 】

The diagram shows a repeating unit of a polyether polymer. The backbone consists of two silicon atoms connected by an oxygen atom, with each silicon also bonded to a methylene group $(CH_2)_3$. The side groups are diphenylamino groups, represented by a nitrogen atom bonded to two phenyl rings. The entire structure is enclosed in large parentheses with a subscript n .

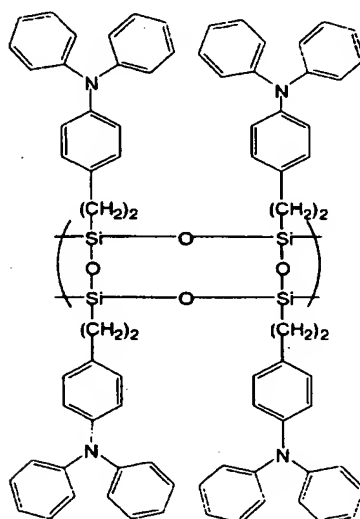
P-18



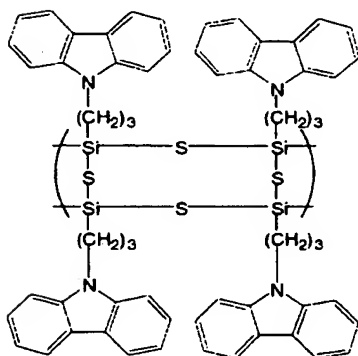
P-19



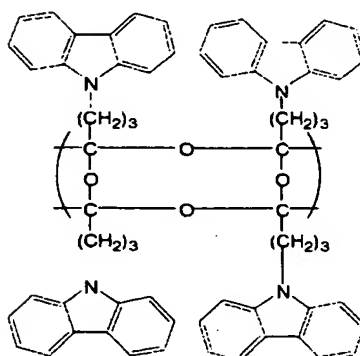
P-20



P-21



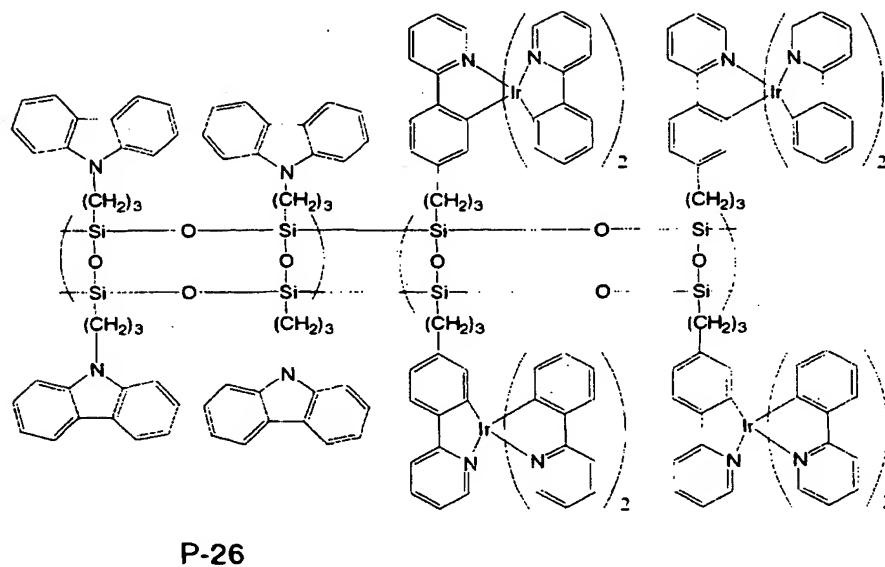
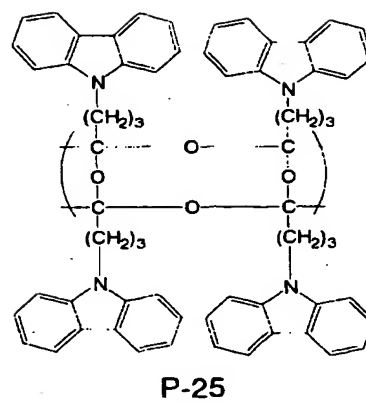
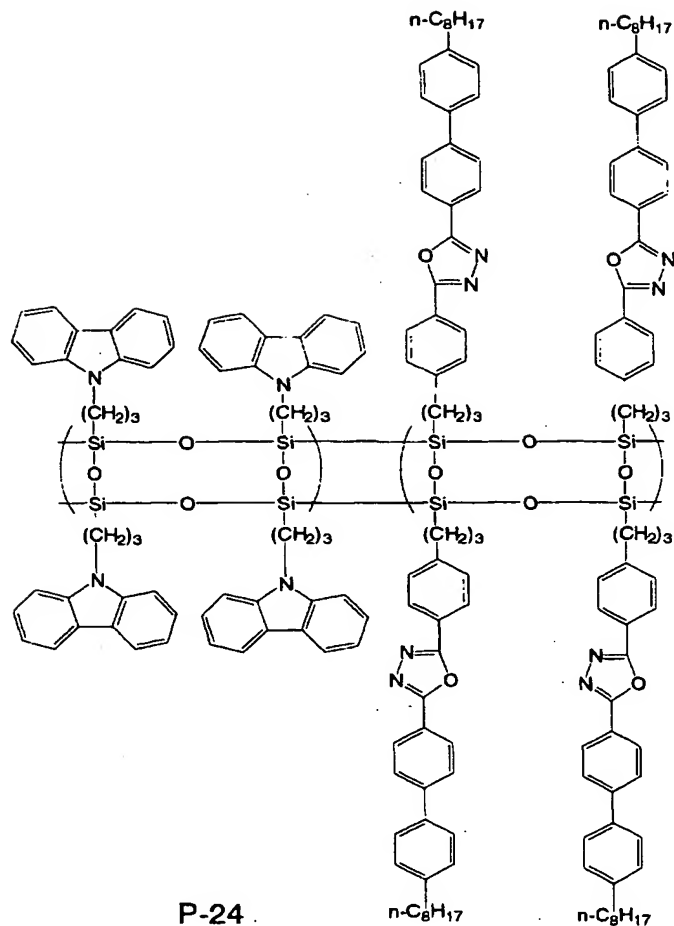
P-22



P-23

【 0 0 3 6 】

【化 10】



【0037】

以下に本発明に用いられるラダーポリマーの代表的な製法と諸物性値を記す。
P-1の合成

10

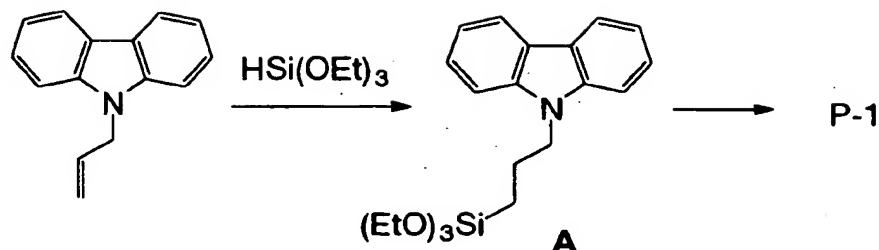
20

30

40

50

【化 1 1】



10

【0038】

(中間体 A の合成)

窒素雰囲気下、トルエン 5.0 mL、N-アリルカルバゾール 15.0 g、トリエトキシシリルヒドライド 18.2 g、ジクロロジシクロペンタジエン白金 20 mg を混合し、70℃で 8 時間攪拌する。得られた混合溶液をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒はクロロホルム/酢酸エチル＝1/2（体積比））に付す。得られた溶液を濃縮すると、無色の液体（中間体 A）14.6 g を得る。

(P-1 の合成)

中間体 A 7.3 g、シュウ酸 3.5 g、エタノール 50 mL を混合し、8 時間還流する。得られた溶液をエバポレーションし、クロロホルムに溶解させる。これを過剰量のメタノールに滴下し、得られる白色個体を吸引ろ過する。同様の再沈殿の操作を 2 回繰り返し、真空乾燥することで、白色固体 3.0 g を得る。

$M_n = 3600$ 、 $M_w = 7600$ 。膜の $T_g = 66 \text{ kcal/mol}$ (277 kJ/mol)。

20

【0039】

(有機電界発光素子)

本発明の発光素子は、一対の電極間に少なくとも一層の発光層を含む発光素子であって、上述した特定のラダーポリマーを含むことを特徴とする発光素子である。

【0040】

本発明の発光素子は、上述した特定のラダーポリマーを含む点以外は、通常の発光素子のシステム、駆動方法、利用形態と同様に実施できる。代表的な発光素子として有機 EL 素子を挙げることができる。次にこれについて詳述する。

30

【0041】

有機 EL 素子として用いる場合、好ましくは、上述した特定のラダーポリマーと発光材料を発光層材料として、特に好ましくは、上述した特定のラダーポリマーを発光層ホスト材料として好適に使用できる。

【0042】

(発光材料)

本発明で用いられる発光材料は、蛍光発光材料またはりん光発光材料またはこれら両方を含む材料であり、重合体を用いても低分子を用いてもよい。

【0043】

本発明で用いられる蛍光発光材料は、蛍光性化合物である共役系不飽和化合物が用いられる。具体的には例えば下記に挙げる化合物を用いることができる。

40

【0044】

ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾピロリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリジン化合物、ピレンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、およびこれらの置換されたポ

50

リマー化合物。

【0045】

この中でも、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾピロリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリジン化合物、ピレンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体が好ましく用いられ、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾピロリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリジン化合物、ピレンおよびこれらの誘導体がさらに好ましく用いられる。

10

【0046】

本発明で用いられるりん光発光材料は、りん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯体の少なくとも一つが好ましく用いられ、オルトメタル化金属錯体がより好ましく用いられる。

【0047】

本発明で用いられるオルトメタル化金属錯体について説明する。オルトメタル化金属錯体とは、例えば、山本明夫著、「有機金属化学 基礎と応用」、1982年、装華房社、p. 150、p. 232、H. Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」1987年、Springer-Verlag社、p. 71-77、p. 135-146等に記載されているような化合物群の総称である。前記金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であるが、本発明では、中でもロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中でより好ましいものはイリジウムである。本発明において、前記オルトメタル化金属錯体は、特開2002-319491号公報の段落[0201]～[0231]の記載が適用でき、上記金属錯体の例は、特開2002-319491号公報の段落[0219]～[0230]の記載が適用できる。オルトメタル化金属錯体の金属の価数は特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。

20

【0048】

オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化金属錯体を形成しうるものであれば特に問わない。例えば、アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられ、含窒素芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる）。

30

【0049】

ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素芳香族ヘテロ環誘導体を含有する基、チオフェニル基、フリル基などが挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。このうちアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がより好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が更に好ましい。

40

50

【0050】

本発明に用いるポルフィリン金属錯体として好ましくは白金錯体であり、より好ましくは二価の白金錯体である。

【0051】

本発明の発光素子の発光層に、さらに他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は、低分子有機材料であっても高分子材料であってもよい。また、他の高分子有機材料と積層塗布して使用することも可能である。低分子化合物と混合し、積層して使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング、転写等の方法で積層してもよい。

【0052】

(発光層中の電子輸送材料)

本発明では、発光層中の電子輸送性を補うため、電子輸送材料を発光層中に加えることができる。電子を輸送する機能を有しているものであればよい。その具体例として例えば、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、トリアジン、ベンズイミダゾール、イミダゾピリジン、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびこれらの誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられるが、これらに限定はされない。

【0053】

発光材料としてりん光発光材料を用いる場合、用いる電子輸送材料の最低励起三重項エネルギー準位 (T_1) は、エネルギー移動を効率よく進行させるため、発光材料の T_1 より高いことが好ましく、60 kcal/mol (251 kJ/mol) 以上75 kcal/mol (314 kJ/mol) 以下であることがさらに好ましい。

【0054】

(層形成)

本発明のポリマーを含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、電子写真法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法、転写法が好ましく、また、蒸着時の熱分解回避の点からコーティング法がより好ましい。

【0055】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0056】

(陽極)

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。

【0057】

陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm ~ 5000 nmの範囲の

10

20

30

40

50

ものが好ましく、より好ましくは50nm～1000nmであり、更に好ましくは100nm～500nmである。

【0058】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上のものを用いる。

【0059】

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0060】

（陰極）

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることにもできる。

【0061】

陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5000nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1000nmであり、更に好ましくは100nm～1000nmである。

【0062】

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0063】

（発光層）

発光層の材料は、本発明に用いられるラダーポリマーおよび前記の発光材料を適当な比率で適当な溶媒中で混合することによって得られる。混合の発光材料/本発明に用いられるラダーポリマー比率は、質量比で1/1000～1、好ましくは1/500～1/2、さらに好ましくは1/100～1/5である。さらに、電子輸送材料を添加する場合、電子輸送材料/本発明に用いられるラダーポリマーの比率は、質量比で1/1000～10/1、好ましくは1/500～1/2、更に好ましくは1/5である。混合する溶媒は、両者を溶かす有機溶媒であれば特に限定されない。例えば、トルエンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、ジク

10

20

30

40

50

ロロエタンなどのハロゲン系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒などが挙げられるが、好ましくは、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒もしくはハロゲン系溶媒であり、さらに好ましくは、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒もしくはケトン系溶媒である。また電荷の輸送を補うために、低分子の電子輸送材料もしくはホール輸送材料を添加してもよい。

【0064】

発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5000 nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1000 nmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。

10

【0065】

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法などの方法が用いられ、好ましくはインクジェット法、印刷法もしくは転写法である。

【0066】

（正孔注入層および正孔輸送層）

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物及びこれらの誘導体、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、カーボン膜等が挙げられる。

20

【0067】

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5000 nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1000 nmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

【0068】

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

40

【0069】

（電子注入層および電子輸送層）

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルビジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、トリアジン、ベンズイミダゾール

50

、イミダゾピリジン、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアンニンおよびこれらの誘導体、8-キノリノールおよびこれらの誘導体の金属錯体やメタルフタロシアンニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。

【0070】

電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5000nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1000nmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

10

【0071】

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0072】

（保護層）

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属、MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, TiO₂等の金属酸化物、MgF₂, LiF, AlF₃, CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

20

【0073】

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法を適用できる。

30

【実施例】

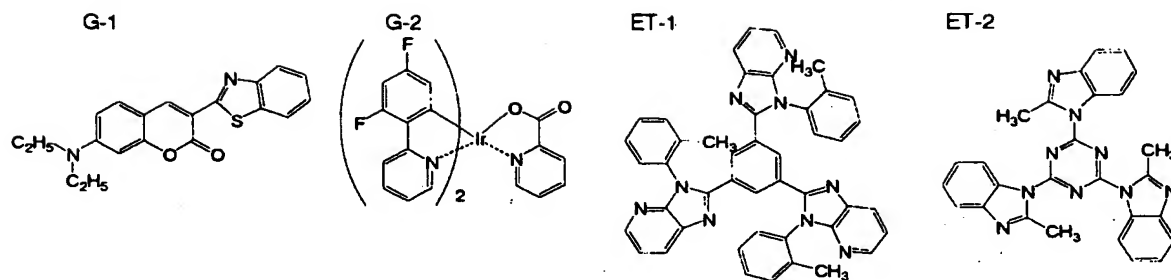
【0074】

以下に本発明の実施例および比較例を例示して説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。なお以下の電子輸送材料ET-1およびET-2は特開2002-100476号公報を参照して合成できる。

40

【0075】

【化 1 2】



10

【0076】

以下、実施例 1～5 及び比較例 1～5 の有機電界発光素子を作製し、それぞれの発光効率および耐久性について評価を行った。評価の結果については後述する表 1 に示す。

【0077】

実施例 1

25 mm×25 mm×0.7 mm のガラス基板上に ITO を 150 nm の厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。まず、この透明支持基板をエッチング、洗浄した。この ITO ガラス基板上に、ホール輸送層の Baytron PEDOT（商品名）-PSS 溶液（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸ドーブ体；バイエル社製）をスピコートした後、100℃で1時間真空乾燥し、ホール輸送層とした（膜厚約100 nm）。この上に発光層の発光材料 P-1 40 mg を 1, 2-ジクロロエタン 3 mL に溶解した溶液をスピコートし、発光層とした（膜厚約50 nm）。次いで、電子輸送材料 ET-1（上記化合物）を蒸着し、電子輸送層とした（膜厚約36 nm）。さらに LiF を膜厚約3 nm を順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この上にパターニングしたマスク（発光面積が 5 nm×4 nm となるマスク）を設置し、アルミニウムを膜厚約400 nm 蒸着して素子を作製した。なお、作製した素子は乾燥グローブボックス内で封止した。

20

【0078】

実施例 2

実施例 1 の素子において、発光層の組成を、発光層ホスト化合物 P-1 40 mg および発光層発光材料 G-1（上記化合物）1 mg にしたこと以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製した。

30

【0079】

実施例 3

実施例 2 の素子において、発光層発光材料を G-2（上記化合物）1 mg に、電子輸送層の電子輸送材料を ET-2 にしたこと以外は実施例 2 と全く同様にして素子を作製した。

【0080】

実施例 4

実施例 1 の素子において、発光層の組成を、発光層ホスト化合物 P-1 40 mg、発光層発光材料 G-1（上記化合物）1 mg および発光層電子輸送材料 ET-2（上記化合物）6 mg にしたこと以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製した。

40

【0081】

実施例 5

実施例 4 の素子において、発光層発光材料を G-2（上記化合物）1 mg に、電子輸送層の電子輸送材料を ET-2 にしたこと以外は実施例 4 と全く同様にして素子を作製した。

【0082】

比較例 1

実施例 1 の素子において、発光層発光材料をポリビニルカルbazol（PVK）にした

50

こと以外は実施例 1 と全く同様にして素子を作製した。

【0083】

比較例 2～5

実施例 2～5 の素子において、それぞれ発光層ホストを PVK にしたこと以外は実施例 2～5 と全く同様にして素子を作製した。

【0084】

素子評価

(外部量子効率について)

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 (商品名) を用いて、直流電圧を各素子に印加し、発光させた。その輝度を、トプコン社製輝度計 BM-8 (商品名) を用い、発光波長と色度座標を、浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザー PMA-11 (商品名) を用いて測定した。これらの数値をもとに、輝度換算法により外部量子効率を算出した。

10

(輝度半減期について)

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 (商品名) を用いて、直流電圧を各素子に印加し、約 200 cd/cm² に発光させた。以後約 1 時間ごとに、トプコン社製輝度計 BM-8 (商品名) を用い、輝度を測定した。これらの数値をもとに、約 100 cd/cm² となる時間を算出した。

【0085】

以上の結果を下記表 1 に示す。

20

【0086】

【表 1】

表 1

	発光層			電子輸送層	発光 λ max [nm]	外部量子効率 [%]	輝度半減期 [h]
	発光材料	ホスト	電子輸送材料				
実施例 1	P-1	なし	なし	ET-1	410	1.5	30
実施例 2	G-1	P-1	なし	ET-1	503	2.7	110
実施例 3	G-2	P-1	なし	ET-2	472	6.5	95
実施例 4	G-1	P-1	ET-2	ET-1	503	4.5	155
実施例 5	G-2	P-1	ET-2	ET-2	472	11.0	125
比較例 1	PVK	なし	なし	ET-1	410	0.5	5
比較例 2	G-1	PVK	なし	ET-1	503	2.5	50
比較例 3	G-2	PVK	なし	ET-2	472	4.5	45
比較例 4	G-1	PVK	ET-2	ET-1	503	2.5	50
比較例 5	G-2	PVK	ET-2	ET-2	472	5.8	40

30

【0087】

上記表 1 から明らかなように、本発明における特定のラダーポリマーを用いた素子 (実施例 1～5) は、PVK を用いた素子 (比較例 1～5) より、外部量子効率が高いのみならず、輝度半減期が長い。

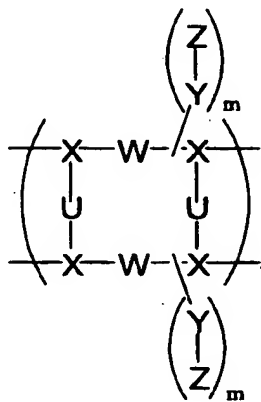
40

すなわち、本発明の有機電界発光素子は、従来の PVK を用いた素子より、発光効率、耐久性において優れた特性を示すという優れた効果を奏する。

フロントページの続き

【要約の続き】

式 (I)



(式 (I) において、Xは3価以上の元素又は連結基、U、W及びYはそれぞれ独立に単結合又は2価以上の元素もしくは連結基、Zは電荷輸送及び／又は発光を司る基、mは1～3の整数を表し、YはW及び／又はXと結合する。また発光を司る基がY又はZの中に組み込まれていてもよい。)

【選択図】 なし